

ist die verschieden große Abwanderung der Nährstoffe ausgeschaltet, und die Berechnung der Analysen kann auf Grund der blinden Bestimmung ohne Bedenken erfolgen. Als Grund für die Abwanderung von Kali und Phosphorsäure bei den Versuchen mit reinem Sand gibt Rath sack²⁰⁾ an, daß durch das Konzentrationsgefälle der Zellflüssigkeit gegen den mit destilliertem Wasser angefeuchteten Sand einerseits und durch die Fähigkeit des Glassandes infolge seiner alkalisierenden Wirkung und vermöge seines Gehaltes an abschlembaren Teilen, Phosphorsäure zu adsorbieren oder chemisch zu binden, andererseits eine Endosmose der Phosphorsäure stattfindet. Nach Beobachtungen von Hähne fand die Abnahme des Phosphorsäuregehaltes zuerst am achten Tage nach der Aussaat statt und erreichte am 11. Tage eine Höhe von 7,3%, der weitere Verlust am 21. Tage von 9,6% ist mit dem Abbau der ganzen Pflanze zu erklären. Für Kali sind diese Verluste nicht so bedeutend, sie konnten nur vorübergehend nachgewiesen werden. Bei Benutzung des ursprünglichen Gehaltes der Körner an Kali und Phosphorsäure wurde bei armen Böden oft weniger Phosphorsäure in der Pflanzenasche als in den Körnern gefunden, so daß sich schlecht vergleichbare Resultate ergaben.

Neubauer schreibt für die Vegetationsversuche eine Wassermenge von 80 g vor, da nach seinen Untersuchungen diese Menge fast an der Grenze des Aufsaugungsvermögens des Sandes steht. Eine weitere Steigerung erschwert die Ausführung der Versuche, kann auch die Luftversorgung der Pflanze hindern, dagegen gedeihen die Pflanzen auch noch gut mit der halben Wassermenge von 40 g. An eingehenden Untersuchungen über den Einfluß der Wassermenge hat es nicht gefehlt. So schließen Opitz und Benade aus ihren Versuchen daß die Wassermenge bei den verwandten Bodenproben keine Veränderung der Stoffaufnahme verursacht hat, dabei handelte es sich hier um zwei Extreme im Wasserfassungsvermögen. Im allgemeinen wird eine Wassermenge von 80 g 63,70%, der wasserfassenden Kraft des Boden-Sandgemisches, also dem Optimum, entsprechen. Kruppa²¹⁾ fand dagegen, daß steigende Wassermengen bis zu einem gewissen Grade steigende Phosphorsäure- und Kaliergebnisse verursachen, und zwar wird am meisten die Phosphorsäure beeinflusst, während die Kaliwerte weniger schwanken. Bei Verwendung von sehr grobem Sand kann die Wassermenge von 80 g zu hoch sein, die ein Ersticken und schlechtes Aufgehen der Körner zur Folge hat.

Dem Einfluß des Lichtes auf das Wachstum und die Aufnahme der Nährstoffe wurde anfänglich eine größere Bedeutung zugeschrieben, doch stellte sich im allgemeinen heraus, daß dieser nicht sehr wesentlich ist. Versuche hierüber von Hähne, Kruppa, Günther²²⁾, Opitz und Benade zeigten, daß Fehlen des Lichts nur eine geringe Depression der Phosphorsäurezahlen und keine der Kalizahlen zur Folge hatte, während durch Halblight die Entwicklungsenergie der Pflanzen gelitten zu haben schien. Es wird sich deshalb empfehlen, die Neubauer-Versuche möglichst hell zu setzen.

Die Ansichten über die Länge der Vegetationszeit sind noch sehr verschieden. Alle Beobachtungen einigen sich jedoch in dem Punkte, daß die Pflanzen etwa bis zum 12. Tage freudiges Wachstum zeigen, dann in ihrer Entwicklung stehenbleiben und schließlich anfangen,

schlaff zu werden und zu vergilben. Diese Erscheinungen sprechen nach Neubauer für eine 14 tägige Vegetationszeit. Versuche über den Einfluß einer längeren Vegetationsdauer auf den Gehalt der Keimpflanzen an Phosphorsäure und Kali zeigten, daß bei einer Verlängerung der Gehalt der Keimpflanzen an Phosphorsäure und Kali sinkt, es tritt also eine Rückwanderung der Nährstoffe ein. Bei einer unter 14 Tage bleibenden Vegetationszeit wurde die Höchstaufnahme nicht erreicht, und zwar blieb das Kali mehr zurück als die Phosphorsäure; Neubauer hält deshalb eine mittlere Zahl von 18 Tagen als Wachstumszeit für angebracht. Opitz und Benade nehmen an, daß beim Zeichen des beginnenden Verfalls, also Gelbwerden der Sprossen, der etwa am 12. oder 13. Tage beginnt und sich im Verlaufe von zwei weiteren Tagen auf sämtliche Pflanzenspitzen erstreckt, die Nährstoffaufnahme beendet, und daß von nun an eher mit einer Abnahme der Mineralstoffe zu rechnen ist. Hiernach scheint es richtiger, den 14. oder 15. Tag als Zeitpunkt zum Auswaschen der Pflanzen festzulegen. Wenn somit die Ansichten über den Zeitpunkt der Ernte verschieden sind, so ist es dringend erforderlich, daß man sich auf eine bestimmte Länge der Vegetationsdauer einigt, um einheitliche und vergleichbare Resultate zu erhalten. Die Vegetationsdauer erweist sich jedenfalls bestimmt von Einfluß auf die Aufnahme der Nährstoffe und die Analysenergebnisse und damit auf die Beurteilung des untersuchten Bodens.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Keimpflanzenmethode, wenn auch der Ausfall ihrer Ergebnisse mehr oder weniger abhängig ist von den verschiedensten äußeren Einflüssen wie Licht, Temperatur, Vegetationsdauer, Wasser, eine Möglichkeit bietet, sich schnell über den Nährstoffzustand eines Bodens Kenntnis zu verschaffen. Nach den bisher vorliegenden Untersuchungen konnte mit Hilfe der Methode in zahlreichen Fällen erkannt werden, ob ein Boden gedüngt worden war oder nicht, in gewissen Fällen konnte auch bei Gefäßversuchen der Nährstoffzustand sicher festgestellt werden, doch kamen zwischen dem Ausfall der Gefäßversuche und den Resultaten der Neubauer-Untersuchungen oft erhebliche Differenzen vor. Die Übereinstimmung mit dem Ausfall der Feldversuche war im allgemeinen besser; wenn auch in einzelnen Fällen übereinstimmende Resultate nicht zu erzielen waren, so war die Neubauer-Methode doch imstande, in vielen Fällen den Nährstoffzustand des Bodens an Phosphorsäure und Kali richtig wiederzugeben, und das ist schon ein großer Gewinn für die landwirtschaftliche Praxis. Wenn es auf Grund weiterer Arbeiten gelingt, die Einflüsse, die auf den Ausfall der Resultate und damit auf die Beurteilung des Bodens störend einwirken, auf ein Minimum herabzudrücken, wird man in der Keimpflanzenmethode ein Mittel besitzen, mit dem man sich in verhältnismäßig kurzer Zeit einen brauchbaren Einblick in den Nährstoffzustand des Bodens verschaffen kann.

[A. 273.]

Über die Oxydation von Benzin durch Luft

von Dr. MICHAEL FREUND, Budapest.

(Eingeg. 13. Okt. 1926).

Vorliegende Arbeit wurde durch Dr. Géza Palik als Dissertation im Laboratorium der „Ungarischen Petroleum Industrie A.-G.“ zu Budapest, auf Anregung des Verfassers, durchgeführt und hatte den Beweis zu erbringen, ob auch die niedrigen Glieder der Kohlen-

²⁰⁾ Ungedr. Dissertat. Jena 1924.

²¹⁾ Ztschr. f. Pflanzenern. u. Düng., Teil A, 7, 73.

²²⁾ Ztschr. f. Pflanzenern. u. Düng., Teil B, Bd. 5, 32.

wasserstoffreichen durch Luftsauerstoff zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen oxydierbar seien.

Um auch Analogieschlüsse ziehen zu können, wurden solche Versuchsbedingungen gewählt, welche womöglich auch jenen technischen Verhältnissen entsprachen, denen die Kohlenwasserstoffe vornehmlich in der Erdöl- und Kohlenschwelindustrie ausgesetzt sind. Zur Durchführung der Versuche wurden einfacherweise Benzin- dämpfe bei 400–500° mit Luft gemischt über gekörnten Petroleumkoks, als Wärmeüberträger, geleitet.

Literatur über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Luft bzw. Sauerstoff.

Über die Oxydation von Benzin sind nur sehr spärliche Daten vorhanden. Die meisten beziehen sich dagegen auf höhere Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich auf Hartparaffin, in Zusammenhang mit der Herstellung höherer Fettsäuren zur Seifenfabrikation.

Nach Grün¹⁾ sind auf die Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit Luft indifferente Körper, wie z. B. Kohle, ohne Einfluß. Hausman und Pilat²⁾ haben aus Benzin und Luft, über Petroleumkoks, bei Rotglut keine Oxydationskörper erhalten. Laut den Arbeiten der letztgenannten Autoren, sowie von Schaal³⁾, Harries⁴⁾, Schrauth und Friesenhahn⁵⁾, Waters⁶⁾, Macke und Single⁷⁾, Ubbelohde und Eisenstein⁸⁾ usw. sollen Metalle, deren Oxyde, Superoxyde und Salze, sowie Säuren, Alkalien und auch Wasser als Katalysatoren die Oxydation befördern, was aber von andern Autoren wiederum bestritten wird.

Nach Grün¹⁾ und der „Pardubitzer Fabrik der Mineralölindustrie A.-G.“⁹⁾ verläuft die Oxydation mit Luft ebenso wie mit unverdünntem Sauerstoff.

Laut den Arbeiten von F. Fischer und Schrader¹⁰⁾, sowie von Blunk¹¹⁾ spielt die Höhe der Temperatur, die Menge, der atmosphärische Druck und die Einwirkungsdauer der Luft eine entscheidende Rolle für die Ausbeute und Zusammensetzung des Oxydationsproduktes.

Mit fortschreitender Einwirkungsdauer können nach F. Fischer¹⁰⁾ schon bereits gebildete Produkte wieder zersetzt werden. Nach Siebeneck¹²⁾ bilden sich zuerst Ester, welche sich dann im späteren Verlaufe der Reaktion in Säure umsetzen. Nach H. H. Franck¹³⁾, sowie Engler und seinen Mitarbeitern¹⁴⁾ stehen die pyrogenen Vorgänge mit der Oxydation in engem Zusammenhang, indem zuerst ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen sollen, welche dann gegenüber Sauerstoff reaktionsfähiger sind.

Was die Zusammensetzung der Oxydationsprodukte anbetrifft, so ist die Bildung von Monocarbonsäuren und auch von Dicarbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen durch Engler und Bock¹⁵⁾, Charitschkoff¹⁶⁾, Stewart¹⁷⁾, Schaal³⁾, Harries⁴⁾, Bergmann¹⁸⁾, Kelber¹⁹⁾, F. Fischer¹⁰⁾, Siebeneck¹²⁾, H. H. Franck¹³⁾, Löffel²⁰⁾ usw. nachgewiesen, und dabei sind die folgenden Glieder isoliert worden: Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Capron- und Ligno-

cerinsäure, weiterhin andere höhere Fettsäuren, Oxalsäure, Naphthen- und Polynaphthensäuren. Aus Butan läßt sich durch Oxydation Buttersäure erhalten^{20a)}. Außerdem behandeln zahlreiche Patente die Herstellung von Fettsäuren, die zur Seifenfabrikation geeignet sind.

Nach James und Byrnes²¹⁾ können sich auch Aldehydsäuren und Aldehyde, nach Stepsky²²⁾ Formaldehyd, nach Fischer und Schneider²³⁾, Grün¹⁾ Aldehyde und Ketone bilden. Butylen ergibt mit Luft oxydiert Aceton und Ameisensäure²⁴⁾.

Kelber¹⁹⁾, sowie Fischer und Schneider²³⁾ haben Körper mit alkoholischen Hydroxylgruppen und Grün¹⁾ höhere Alkohole erhalten.

Nach Fischer und Schrader²⁵⁾, Schrauth und Friesenhahn⁵⁾ ist auch die Entstehung von Säureanhydriden und Lactonen bewiesen.

Siebeneck¹²⁾, Grün¹⁾, Fischer und Schneider²³⁾ haben unter den Oxydationsprodukten Ester beobachtet.

Wie es Berthelot²⁶⁾ an Naphthenen, Hausman und Pilat²⁾ an Benzin und anderen Erdöldestillaten bewiesen haben, können aus diesen Kohlenwasserstoffgemischen, durch oxydative Abspaltung von Wasserstoff, Benzol und Homologe entstehen. Unter denselben Bedingungen sollen sich nach Stepsky²²⁾ von niedrigen Gliedern der Paraffinreihe ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden können.

Versuchsanordnung.

Der Reaktionsraum bestand aus einem 30 cm langem, schräg liegendem Eisenrohr von 1" Durchmesser, welcher zwischen zwei Eisendrahtnetzen mit erbsengroß gekörntem, reinstem, gut ausgeglühtem Petroleumkoks gefüllt und durch Bunsenbrenner direkt heizbar war. Am oberen Eisenpropfen des Eisenrohres war ein zweckentsprechend gebogener Verdampfertrichter aus Glas angebracht, in welchen das Benzin aus einer senkrechten Meßbürette zutropfen gelassen wurde, und welcher durch Wärmeleitung genügend geheizt war. Der Korkpropfen des Verdampfertrichters trug auch das Anschlußrohr für Luft bzw. Stickstoff, so daß die Benzindämpfe schon mit den Gasen gemischt in den Reaktionsraum gelangten. Je danach, ob mit Luft- oder mit Stickstoffstrom gearbeitet wurde, konnte der mit Eichungsskala versehene Gasometer direkt, oder unter Zwischenschaltung der Stickstoffreinigungsapparatur angeschlossen werden. Diese bestand aus mit Glasscherben gefüllten Waschflaschen, von welchen der Reihe nach eine mit Natronlauge, zwei mit Pyrogallol und eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt waren, und aus einem dunkelrotglühend geheizten Quarzrohr mit Kupfernetzspirale. Der Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen.

Das untere Ende des koksgefüllten Eisenrohres war endlich durch einen langen Liebigkühler mit der Vorlage verbunden, aus welchem auch Proben der abziehenden Gase entnommen werden konnten. Zur Messung der Temperatur war in die Mitte der Petroleumkoksschicht ein eisenummanteltes Thermometer angebracht. Sämtliche Anschlüsse des Eisenrohres waren mit Asbestwasserglaskitt gedichtet.

Untersuchung des Ausgangsmaterials.

Es wurden zwei Arten von Benzin zu den Versuchen herangezogen, und zwar ein galizisches Rohbenzin aus Boryslawer Rohöl vorwiegend paraffinischen Charakters und ein gekracktes, sogenanntes synthetisches Benzin aus den westlichen Ölgebieten der Vereinigten Staaten, mit verhältnismäßig viel ungesättigten Verbindungen.

Das Ergebnis der Untersuchung dieser Benzine enthalten die nachfolgenden Tabellen 1 und 2. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen wurde nach

1) Ber. Dtsch. chem. Ges. 1920, S. 987.

2) Intern. Petroleum-Kongreß, Bukarest 1913, S. 579–598.

3) Dinglers polytechn. Jour. 1885, S. 231–258.

4) D. R. P. Nr. 314 746.

5) Chem.-Ztg. 1921, S. 177.

6) J. Ind. and Engin. Chem. 1921, S. 901–903.

7) Seifensieder-Ztg. 1918, S. 57.

8) Mitt. Forschungsinst. Textilstoffe, Karlsruhe 1918, Heft 4.

9) Franz. Patent 505 126.

10) Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle IV, 342–359.

11) Petroleum 1922, S. 736.

12) Petroleum 1923, S. 281.

13) Chem.-Ztg. 1920, S. 309.

14) Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. I, S. 513–516.

15) Ber. Dtsch. chem. Ges. 1897, S. 398.

16) Chem.-Ztg. 1909, S. 136; Z. ang. Ch. 1905, S. 292, 622 usw.

17) Chem.-Ztg. 1899, S. 316.

18) Ztschr. angew. Chem. 1918, S. 69–70.

19) Ber. Dtsch. chem. Ges. 1920, S. 66–71.

20) Chem.-Ztg. 1920, S. 561; Seifens.-Ztg. 1920, S. 622.

20a) Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. III, S. 804–809.

21) Engl. Patent Nr. 138 113.

22) Monatsh. Chemie 1902, S. 773.

23) Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd. IV.

24) Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. I, S. 269.

25) Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle 4, 101.

26) Jahresb. üb. d. Fortschritte d. Chemie 1869, S. 332.

Krämer und Böttcher²⁷⁾ mit konzentrierter Schwefelsäure, und nach Tausz²⁸⁾ durch Ermittlung des Mercurierungsgrades bestimmt. Weiterhin ist auch der Laugenverbrauch zur Neutralisation²⁹⁾ und zur Verseifung³⁰⁾ ermittelt worden. Außerdem wurde qualitativ auf Benzol nach Hofmann³¹⁾ mit der Anilin-Chloralkalkreaktion, auf Schwefelverbindungen nach Vohl³²⁾ mit Nitoprussidnatrium, auf Stickstoffverbindungen nach Lassaigne³³⁾ durch die Ferrocyannatriumfärbung, auf Phenole nach Graefe³⁴⁾ mit Diazobenzolchlorid, auf Naphthensäuren nach Charitschkoff³⁵⁾, auf cyclische Karbure durch die Formolithreaktion von Nastjukoff³⁶⁾ und schließlich auch auf saure Reaktion³⁷⁾ geprüft.

Tabelle 1.

Untersuchung der zu den Versuchen benutzten Benzine.

	Galizisches Benzin	Amerikanisches Benzin
Spez.-Gew. 15/4°	0,7266	0,7400
$n_D^{15^\circ}$	1,4146	1,4176
Löslich in konz. H ₂ SO ₄	0 %	2 %
Mercurierungsgrad	0,76	2,21
Verbrauch an KOH für 100 g:		
zur Neutralisation	0,0112 g	0,0448 g
zur Verseifung	0,0120 g	0,0510 g
Elementaranalyse: C =	84,06 %	86,08 %
H =	15,61 %	13,59 %
(Diff.) O =	0,33 %	0,33 %
Reaktion	schwach sauer	schwach sauer
Prüfung auf Benzol	negativ	negativ
Prüfung auf Phenole	sehr schwach pos.	negativ
Prüfung auf Naphthensäuren . .	negativ	sehr schwach pos.
Prüfung auf Stickstoffverbind.	negativ	negativ
Prüfung auf Schwefelverbind.	negativ	negativ
Formolithreaktion	positiv	positiv

vorgänge an einzelnen Versuchsreihen geprüft. Die Tabellen 3, 4 und 5 enthalten die Ergebnisse dieser Versuchsreihen übersichtlich geordnet.

Wie ersichtlich, nahm die Einwirkung des Luft-sauerstoffs auf die Benzindämpfe mit steigender Temperatur zu, worauf die Änderung des spezifischen Gewichtes, des Laugenverbrauches, der Löslichkeit in konzentrierter Schwefelsäure, des Mercurierungsgrades und außerdem die Sauerstoffaufnahme hindeuten. Allerdings schienen über 400° die Verbrennungsvorgänge immer

Tabelle 2.

Fraktionierte Destillation der Benzine mit Glinsky-Aufsatz.

Fraktion Grad	Galizisches Benzin		Amerikanisches Benzin	
	Proz.	Spez. Gew. 15/4°	Proz.	Spez. Gew. 15/4°
28—30	—	—	1 Tropfen	—
30—40	—	—	0,3	—
40—50	2,0	0,6825	1,2	0,6788
50—60			1,3	
60—70			1,5	
70—80	8,0	0,7100	7,0	0,6872
80—90	30,4	0,7200	8,3	0,7060
90—100	20,0	0,7260	9,5	0,7188
100—110	14,4	0,7340	8,3	0,7386
110—120	9,6	0,7386	15,0	0,7428
120—130	2,8	0,7420	10,7	0,7506
130—140	2,4	0,7466	10,3	0,7598
140—150	2,4	0,7508	3,3	0,7706
150—160	—	—	1,8	
160—170	—	—	4,7	
170—180	—	—	3,3	0,7780
180—190	—	—	1,0	
190—200	—	—	0,7	
Rückstand	1,6	—	5,2	—
Verlust	2,4	—	6,6	—

Tabelle 3.

Versuche bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur Grad	Menge des Benzins Gramm	Luft- volumen Liter	Dauer des Versuches	Ausbeute Proz.	Spez. Gew. 15/4°	Löslich in konz. H ₂ SO ₄ Proz.	Kalilaugenverbrauch für 100 g zur		Mercurierungs- grad	Elementaranalyse		
							Neutralisation Gramm	Verseifung Gramm		C Proz.	H Proz.	O Proz.
Galizisches Rohbenzin					0,7266	0	0,011	0,012	0,76	84,06	15,61	0,33
200	100	5,0	2 h 30'	96,21	0,7280	2	0,014	0,096	1,79	84,26	14,93	0,81
300	100	5,0	2 h 30'	91,65	0,7296	2—3	—	—	—	—	—	—
400	100	5,0	2 h 30'	83,31	0,7360	3	0,056	0,153	3,12	84,39	14,53	1,08
420	100	5,0	2 h 30'	81,56	0,7362	3—4	—	—	—	—	—	—
450	100	5,0	2 h 30'	81,36	0,7366	5	—	—	—	—	—	—
500	100	5,0	2 h 30'	80,30	0,7360	5	—	—	—	—	—	—

Zur Charakterisierung der Versuchsprodukte wurden auch weiter unten immer die angeführten Methoden herangezogen.

Die Wirkung ändernder Versuchsbedingungen.

Die zu dosierende Benzin- und Luftmenge wurde sorgfältig geregelt gleichmäßig über die Apparatur geleitet. Mit gleichbleibender Benzinmenge wurde hierbei die Wirkung der Temperatur, des Benzin-Luftverhältnisses und der Versuchsdauer auf die Oxydations-

mehr vorzutreten, da parallel mit der abnehmenden Ausbeute eine wachsende Wasserbildung zu beobachten war.

Tabelle 4.

Versuche mit verschiedenen Benzindampf-Luftmischungen.

Temperatur Grad	Menge des Benzins Gramm	Luft- volumen Liter	Dauer des Versuches	Aus- beute Proz.	Spez. Gew. 15/4°	Löslich in konz. H ₂ SO ₄ Proz.
Versuchsreihe Nr. 1 mit galizischem Rohbenzin					0,7266	0,0
400	100	5,0	2 h 30'	83,52	0,7350	3,0
400	100	8,5	2 h 30'	83,06	0,7360	3,0
400	100	9,4	2 h 30'	—	0,7362	3,0
400	100	10,9	2 h 30'	—	0,7380	3,0
400	100	11,6	2 h 30'	82,20	0,7390	4,0
400	100	17,8	2 h 30'	80,96	0,7396	5,0
400	100	23,3	2 h 30'	80,09	0,7390	5,0
Versuchsreihe Nr. 2 mit amerikan. Rohbenzin					0,7400	2,0
400	100	10,3	3 h 00'	80,74	0,7500	6,0
400	100	12,0	3 h 00'	80,08	0,7506	6,0
400	100	14,4	3 h 00'	—	0,7500	6,0
400	100	15,8	3 h 00'	76,05	0,7506	6,0
400	100	17,6	3 h 00'	75,15	0,7510	6,7
400	100	20,3	3 h 00'	72,26	0,7510	6,7
400	100	24,3	3 h 00'	71,60	0,7520	6,7

²⁷⁾ Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbetriebe 1887, S. 637.

²⁸⁾ Petroleum 1918, S. 649.

²⁹⁾ Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. IV, S. 61.

³⁰⁾ Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. IV, S. 135.

³¹⁾ Liebig's Ann. 55, S. 200.

³²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 1863, S. 442; Dingl. 1863, S. 49.

³³⁾ Liebig's Ann. 48, S. 367.

³⁴⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 298.

³⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 1896, S. 57.

³⁶⁾ Petroleum 4, 1336 [1908]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 881 [1904].

³⁷⁾ Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. IV, 36.

Tabelle 5.
Versuche unter verschieden langer Einwirkungsdauer.

Temperatur Grad	Menge des Benzins Gramm	Luft- volumen Liter	Dauer des Versuches	Aus- beute Proz.	Spez. Gew. 15/4°	Löslich in konz. H ₂ SO ₄ Proz.
Galizisches Rohbenzin					0,7266	0,0
Versuchsreihe Nr. 1.						
400	100	10,8	2 h 12'	86,14	0,7360	2,0
400	100	10,8	2 h 30'	86,00	0,7376	3,0
400	100	10,8	2 h 36'	—	0,7370	—
400	100	10,8	2 h 42'	83,70	0,7380	4,0
400	100	10,8	2 h 48'	—	0,7380	4,0
400	100	10,8	3 h 00'	82,26	0,7380	5,0
400	100	10,8	3 h 12'	80,74	0,7396	4,0
400	100	10,8	3 h 36'	80,10	0,7390	4,0
400	100	10,8	4 h 00'	—	0,7400	4,0
400	100	10,8	4 h 15'	78,65	0,7426	4,0
Versuchsreihe Nr. 2.						
400	100	24,3	2 h 30'	88,71	0,7390	3,0
400	100	24,3	2 h 48'	—	0,7390	3,0
400	100	24,3	3 h 00'	84,09	0,7410	4,5
400	100	24,3	3 h 30'	83,30	0,7416	4,0
400	100	24,3	3 h 48'	79,43	0,7410	5,0
400	100	24,3	4 h 00'	77,11	0,7420	5,0

Ebenso wurde die Oxydation durch die Steigerung der Luftmenge im Verhältniß zum verbrauchten Benzin befördert. Es ist aber zu bemerken, daß die Ausbeute an Endprodukt dabei immer beträchtlicher sank, und daß immer mehr ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden.

Schließlich erscheint es selbstverständlich, daß auch mit wachsender Versuchsdauer die Oxydationsreaktionen immer mehr vorschreiten müssen. Bei den vorliegenden Versuchen war hierdurch eine zunehmende Bildung von Wasser und Kohlensäure, als Produkten der Verbrennung, wahrzunehmen.

Oxydation größerer Benzinmengen.

Um die Oxydation unter Beibehaltung der günstigsten Versuchsbedingungen genügend lange einwirken zu lassen, wurde jede verarbeitete Portion des Benzins viermal nacheinander durch die Apparatur geleitet, und so eine zu lange, ungenaue Dosierung vermieden. Tabelle 6 enthält einige Daten dieser vier nacheinander folgenden Versuchsphasen, auf je 100 g des jeweilig zugeführten Materials bezogen.

Auf diese Weise wurde aus insgesamt 218 g galizischem Rohbenzin 76 g Oxydationsprodukt, und aus 814 g amerikanischem Rohbenzin 248 g Oxydationsprodukt erhalten. Das bei der Oxydation resultierende Wasser ist nicht inbegriffen und wurde gesondert untersucht. Ebenso wurden auch Proben des entweichenden Gases aufgefangen. Die nachfolgende Tabelle 7 ent-

hält einige vergleichende Daten der Rohbenzine und der daraus erhaltenen Oxydationsprodukte.

Aus dem Zahlenmaterial dieser Tabelle können schon einige Schlüsse auf die Umwandlungen des Benzins unter den gegebenen Versuchsbedingungen gezogen werden, es wurde aber auch außerdem die weiter unten beschriebene Trennung der einzelnen Verbindungsgruppen durchgeführt.

Die Elementaranalyse des Reaktionsproduktes weist auf die Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen hin, und zwar ist die Zunahme des Laugenverbrauches zur Neutralisation bzw. des Laugenmeherverbrauches zur Verseifung, ein Zeichen der Entstehung von Säuren, Phenolen bzw. von Anhydriden und Estern usw.

Die qualitative Prüfung wies die Anwesenheit von entstandenen Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in den Reaktionsprodukten nach.

Weiterhin kann durch die Zunahme des spezifischen Gewichtes, des Lichtbrechungsindex, des Mercurierungsgrades, des Gehalts an in konzentrierter Schwefelsäure löslichen, sowie durch die Formolithreaktion abscheidbaren Körpern, die Bildung von aliphatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen als bewiesen erachtet werden.

Es ist ferner ersichtlich, daß unter ein und denselben Bedingungen, infolge des ungesättigteren Charakters, das amerikanische Benzin mit Luftsauerstoff stärker reagiert hat als das galizische Benzin.

Es leuchtet ein, daß bei den gegebenen Versuchsbedingungen, neben der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, auch rein pyrogene Reaktionen abgelaufen sein müssen. Dies hauptsächlich in bezug auf die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Um die Rolle dieser pyrogenen Reaktionen klar legen zu können, wurden unter Ausschaltung der Luft, Blindversuche im Stickstoffstrom herangezogen.

Blindversuch in Stickstoffstrom.

Dieser Kontrollversuch wurde mit galizischem Benzin durchgeführt, und zwar unter ein und denselben Versuchsbedingungen wie die Oxydation, jedoch in sorgfältig gereinigter, sauerstoffbefreiter Stickstoffatmosphäre. Es wurde im Stickstoffstrom, ebenso wie bei der Oxydation, viermal hintereinander durch die Apparatur geleitet, um vergleichbare Reaktionsprodukte zu erhalten.

Tabelle 8 enthält einige Daten dieser vier Versuchsstufen auf je 100 g des jeweilig zugeführten Materials bezogen.

Tabelle 6.
Oxydation des Benzins in vier Stufen.

Nr.	Versuchsphase	Temperatur	Zugeführtes Material	Luftvolumen	Dauer der Überleitung	Reaktionsprodukt			
		Ausbeute bezogen auf zugeführtes Material				Spez. Gew. 15/4°	Löslich in konz. H ₂ SO ₄		
		Proz.						Ausgangsmaterial Proz.	
		Grad		Liter					Proz.
Oxydation von galizischem Benzin								0,7266	0
1	Erste Überleitung	400	100 g Benzin	12,4	3 h 12'	81,65	81,65	0,7362	3
2	Zweite Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 1	12,1	3 h 00'	83,63	63,30	0,7390	8
3	Dritte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 2	11,8	3 h 00'	84,66	46,33	0,7504	9
4	Vierte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 3	11,2	2 h 48'	85,39	34,86	0,7560	10
Durchschnittlich		400	100 g Material	11,9	3 h 00'	83,83	—	—	—
Oxydation von amerikanischem Benzin								0,7400	2
1	Erste Überleitung	400	100 g Benzin	13,4	3 h 12'	77,39	77,39	0,7500	6
2	Zweite Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 1	11,1	3 h 06'	78,10	58,86	0,7560	9
3	Dritte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 2	12,3	3 h 00'	75,16	42,85	0,7656	13
4	Vierte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 3	11,9	3 h 00'	76,92	30,54	0,7706	18
Durchschnittlich		400	100 g Material	12,2	3 h 05'	76,89	—	—	—

Tabelle 7.
Vergleichende Daten des Benzins vor und nach der Oxydation.

	Galizisches Benzin		Amerikanisches Benzin	
	vor der Oxydation	nach der Oxydation	vor der Oxydation	nach der Oxydation
Spez. Gew. 15/4°	0,7266	0,7560	0,7400	0,7706
n_D^{15}	1,4146	1,4210	1,4176	1,4283
Löslich in konz. H_2SO_4	0,0 %	10,0 %	2,0 %	18,0 %
Mercurierungsgrad	0,76	9,91	2,21	18,80
Kalilaugenverbrauch für 100 g:				
zur Neutralisation	0,0112 g	0,3304 g	0,0448 g	0,4312 g
zur Verseifung	0,0120 g	0,6210 g	0,0510 g	1,0298 g
Elementaranalyse: C =	84,06 %	84,55 %	86,08 %	83,92 %
H =	15,61 %	13,43 %	13,59 %	12,46 %
(Diff.) O =	0,33 %	2,02 %	0,33 %	3,62 %
Prüfung auf Benzol	negativ	negativ	negativ	positiv
Prüfung auf Phenole	schwach positiv	stark positiv	negativ	stark positiv
Prüfung auf Naphthensäure	negativ	negativ	schwach positiv	schwach positiv
Formolithreaktion	positiv	stark positiv	positiv	stark positiv

Tabelle 8.
Blindversuch im Stickstoffstrom bei vierfacher Überleitung der Dämpfe.

Nr.	Versuchsphase	Temperatur Grad	Zugeführtes Material	Luftvolumen Liter	Dauer der Überleitung	Reaktionsprodukt			
						Ausbeute bezogen auf zugeführtes Material Proz.	Ausgangsmaterial Proz.	Spez. Gew. 15/4°	Löslich in konz. H_2SO_4 Proz.
	Galizisches Rohbenzin							0,7266	0
1	Erste Überleitung	400	100 g Benzin	11,5	3 h 12'	95,45	95,45	0,7304	1,2
2	Zweite Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 1	11,9	2 h 48'	92,03	84,86	0,7324	2,0
3	Dritte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 2	13,5	3 h 00'	90,60	75,23	0,7368	3,0
4	Vierte Überleitung	400	100 g Reaktionsprodukt aus 3	10,7	3 h 00'	91,43	58,76	0,7382	4,0
	Durchschnittlich	400	100 g Material	11,9	3 h 00'	92,38	—	—	—

Hier ist auch ein Vorschreiten der pyrogenen Reaktionen bei jeder Stufe gut zu verfolgen, doch sind die Ausbeuten auffallend höher als bei den Versuchen mit Luft.

Auf diese Weise wurde aus 218 g Rohbenzin 128 g Reaktionsprodukt erhalten, dessen Untersuchungsergebnisse denen des Rohbenzins (aus Tabelle 1) und denen des — unter analogen Versuchsbedingungen gewonnenen — Oxydationsproduktes (aus Tabelle 7) gegenübergestellt, in Tabelle 9 enthalten sind.

Tabelle 9.
Vergleichende Untersuchung des im Stickstoffstrom erhaltenen Produktes.

	Galizisches Rohbenzin	Reaktionsprodukt erhalten im	
		Stickstoffstrom	Luftstrom
Ausbeute auf das Rohbenzin bezogen	—	58,76 %	34,86 %
Spez. Gew. 15/4°	0,7266	0,7382	0,7560
n_D^{15}	1,4146	1,4162	1,4210
Löslich in konz. H_2SO_4	0,0 %	4,0 %	10,0 %
Mercurierungsgrad	0,76	3,32	9,91
Kalilaugenverbr. f. 100 g:			
zur Neutralisation	0,0112 g	0,0118 g	0,3304 g
zur Verseifung	0,0120 g	0,0123 g	0,6210 g
Elementaranalyse: C =	84,06 %	85,24 %	84,55 %
H =	15,61 %	14,40 %	13,43 %
(Diff.) O =	0,33 %	0,36 %	2,02 %
Prüfung auf Benzol	negativ	negativ	negativ
Prüfung auf Phenole	sehr schwach positiv	sehr schwach positiv	stark positiv
Prüfung a. Naphthensäuren	negativ	negativ	negativ
Prüfung auf Stickstoffverbindungen	negativ	schwach pos.	negativ
Formolithreaktion	positiv	stark positiv	stark positiv

Die rein pyrogenen Vorgänge riefen also selbstverständlich auch in sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre eine durchgreifende Veränderung des Benzins hervor, und zwar unter Bildung ungesättigter Verbindungen.

Selbstredend bekundete aber die Elementaranalyse bei diesen Kontrollversuchen keine Sauerstoffaufnahme, und hiermit im Einklang war auch der Laugenverbrauch zur Neutralisation und Verseifung unverändert.

Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch die Oxydation.

Die Entstehung ungesättigter Kohlenwasserstoffe fand bei dem Kontrollversuch in viel geringerem Maße statt als unter Einwirkung des Luftsauerstoffs, wie es, laut Tabelle 9, aus einem Vergleich der spezifischen Gewichte, Brechungsexponenten, weiterhin der Mercurierungszahlen und den Mengen der in konzentrierter Schwefelsäure löslichen Verbindungen ohne weiteres hervorgeht. Selbst wenn man — ganz unberechtigter-

Tabelle 10.
Ausbeutevergleich der entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

	Ausbeute an Reaktionsendprodukt auf das Rohbenzin bezogen Proz.	Menge der ungesättigten Verbindungen (löslich in konz. H_2SO_4)	
		im Reaktionsprodukt Proz.	auf das Rohbenzin bezogen Proz.
Galizisches Rohbenzin *)	—	—	0,0
Dasselbe in Stickstoffstrom behandelt	58,8	4,0	2,4
Dasselbe in Luftstrom behandelt	34,9	10,0	3,5
Amerikanisches Rohbenzin **)	—	—	2,0
Dasselbe in Luftstrom behandelt	30,5	18,0	5,5

weise — annehmen würde, daß die Versuchsverluste beim Durchleiten des Benzins ausschließlich die gesättig-

*) Vgl. Tabelle 9; **) Vgl. Tabelle 6 u. 7.

ten Verbindungen und die ungesättigten überhaupt nicht betroffen hätten, daß also beim Oxydationsversuch eine im Verhältnis größere Menge der entstandenen Karburen nur durch die niedrigere Ausbeute an Reaktionsendprodukt vorgetäuscht gewesen wäre, selbst dann ist laut Tabelle 10 die Bildung der ungesättigten Körper durch die Oxydation ohne Zweifel nachgewiesen. Drückt man nämlich die Ausbeute dieser im Reaktionsprodukt enthaltenen Verbindungen in Prozenten des Originalbenzins aus, so bleibt deren Menge im Oxydationsprodukt noch immer bedeutend größer, als in dem Endprodukt des Stickstoffversuches, bzw. als in dem Rohbenzin selbst.

Nachweis weiterer Verbindungsgruppen im Oxydationsprodukt durch Trennung.

Da aus dem durch vierfache Überleitung im Luftstrom erhaltenen Reaktionsprodukt des amerikanischen Crack-Benzins (s. Tabelle 6 und 7) etwa 200 g zur Verfügung standen, konnten darin, durch die unten beschriebene Trennung der einzelnen Verbindungsgruppen, organische Säuren, Phenole, Alkohole, Ester und aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Infolge der erhaltenen geringen Substanzmengen war aber an die Isolierung einzelner Glieder nicht zu denken.

Vorerst wurde das Reaktionsprodukt zur Abscheidung der Carbonsäuren mit 10% iger Sodalösung ausgeschüttelt. Aus dieser Sodalösung ließ sich eine geringe Menge eines in Lauge leicht löslichen kristallinen, hellgelben Körpers isolieren, welche nach der Umkristallisation einen unscharfen Schmelzpunkt von 44–46°, eine Säurezahl von 459 aufwies und als ein Gemenge von Fettsäuren anzusprechen war. Die ätherische Lösung dieser Säuren gab mit gesättigter Natriumbisulfitlösung eine schwache Opalisation, auf geringe Spuren von Aldehyd- bzw. Ketonsäuren hinweisend.

Das von den Carbonsäuren befreite Reaktionsprodukt wurde dann zwecks Abtrennung der Phenole mit 10% iger Natronlauge behandelt. Es konnte so in kleiner Menge ein rotbraunes Produktengemisch erhalten werden, welches in verdünnter Lauge leicht löslich und aus der Lösung mit Kohlensäure abscheidbar war. Mit rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren umgesetzt, gab es mit Ferrichlorid³⁸⁾ eine lila Farbenreaktion. Nach Graef³⁹⁾ geprüft entstand mit Diazobenzolchlorid ein roter Niederschlag, und die Liebermannsche Reaktion⁴⁰⁾ war auch positiv. Die Schmelzpunkte des kristallinen Körpergemisches lagen zwischen 64–150°, und die Elementaranalyse ergab C = 76,09%, H = 9,09%, O = 14,82%. Es lag also ein Gemenge von Phenolen vor.

Nachher wurde das Reaktionsprodukt mit gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wobei sich aber keine Aldehyde und Ketone abscheiden ließen.

Dann wurde die von Carbonsäuren und Phenolen befreite Flüssigkeit, zur Trennung der Alkohole mit Chlorcalcium getrocknet und mit Natriummetall vorsichtig unter Rückfluß sieden gelassen. Aus den erhaltenen Alkoholaten konnte eine zwischen 80–130° siedende Flüssigkeit mit spez. Gewicht 15/4 = 0,8251 isoliert werden, welche mit Natriummetall unter Gasentwicklung reagierte, weiterhin die Jodoformreaktion ergab und die folgende Elementarzusammensetzung aufwies:

³⁸⁾ Meyer: Lehrbuch d. org. chem. Methodik, 4. Aufl., I, 616.

³⁹⁾ Chem.-Ztg. 1906, S. 298.

⁴⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, S. 1875; Ebenda 7, S. 248, 806, 1098.

C = 71,99%, H = 11,31%, O = 16,70%. Damit scheint die Anwesenheit von Körpern mit alkoholischen Hydroxylgruppen nachgewiesen worden zu sein.

Das so behandelte Reaktionsprodukt wurde nun mit n-Natronlauge auf dem Wasserbad 10 Stunden lang gekocht, und aus der abgetrennten Lauge wurden einige Tropfen eines öligen Körpers isoliert, welcher sich als Säure verhielt. In dem Reaktionsprodukt selbst waren andererseits jetzt wieder Alkohole nachweisbar. Aus diesen Tatsachen und den Laugenverbrauchsdaten der Tabelle 7 zu schließen, müssen in dem Reaktionsprodukt verseifbare Körper, und zwar wahrscheinlich Ester, vorhanden gewesen sein.

Sodann wurde das Reaktionsprodukt zwecks Abscheidung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei 0° mit Nitriersäure behandelt. Es resultierte auch eine rötlich-braune Flüssigkeit, in welcher (Anilin-Chlorkalkreaktion) Nitrobenzol enthalten war. Durch die Oxydation scheinen also auch aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet worden sein.

Bei 60° weiter nitriert, schieden sich charakteristisch riechende Nitronaphthene aus⁴¹⁾.

Untersuchung des entstandenen Wassers.

Tabelle 11 enthält die Ausbeuten des bei den Versuchen entstandenen Wassers.

Tabelle 11.
Menge des entstandenen Wassers bei der Oxydation.

Versuch mit	Menge des verarbeiteten Benzins Gramm	Entstandenes Wasser		
		Menge Gramm	auf das Benzin bezogen Proz.	Reaktion
galizischem Benzin ..	218,0	8,9	4,1	sauer
amerikanisch. Benzin.	814,0	42,0	5,2	sauer

Das aus dem amerikanischen Benzin gewonnene Wasser war stark sauer, und 100 g davon verbrauchten 145,7 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, was einem Essigsäuregehalt von 0,87% äquivalent wäre. Es enthielt viel Eisenacetat gelöst.

Nach Abscheidung des Eisens wurde die neutrale Lösung zur Trockene eingedampft, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf abdestilliert⁴²⁾. Aus dem nach Essigsäure riechenden Destillat konnte ein Niederschlag von Silberacetat erhalten werden⁴³⁾, welcher mehrfach umkristallisiert einen Silbergehalt von 64,28% aufwies. Chemisch reines Silberacetat enthält 64,64%. Es war also im Wasser Essigsäure anwesend.

Die abziehenden Gase.

Es wurde bei jedem Versuch die Entwicklung von permanenten Gasen beobachtet, was auf pyrogene Reaktionen zurückzuführen ist.

Bei einem dieser Versuche wurden während der Verarbeitung von 100 g galizischem Benzin, insgesamt 20,7 l Luft durch die Apparatur geleitet, und demgegenüber 22,3 l Gas aufgefangen. Dieses aufgefangene Gas enthielt keinen Sauerstoff, sondern 0,8% Kohlensäure. Es scheint sich also nur ein kleiner Teil des aufgebrauchten Luftsauerstoffs in Kohlensäure umgesetzt zu haben.

Zusammenfassung.

1. Bei langsamer Überleitung eines Gemisches von Benzindampf und Luft über Petroleumkoks, vollziehen sich bei 400–500° gleichzeitige pyrogene Reaktionen und Oxydationsvorgänge.

⁴¹⁾ Markownikoff, Liebigs Ann. 307, 342 [1899].

⁴²⁾ Treadwell, Analytische Chemie, IV. Aufl., 2, 277.

⁴³⁾ Ebenda IV. Aufl., 1, 287.

2. Als Produkte der Oxydation wurden hierbei die Bildung von Carbonsäuren, Estern, Alkoholen, Phenolen sowie aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, weiterhin infolge von Verbrennungsvorgängen auch die Entstehung von Wasser und Kohlensäure beobachtet.

3. Die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe scheint teils auf pyrogene, teils auf oxydative Reaktionen zurückzuführen sein.

4. Die Verbrennungsvorgänge gewinnen bei diesen Versuchen mit im Verhältnis zunehmender Luftmenge, mit Verlängerung der Versuchsdauer sowie mit Erhöhung der Temperatur immer mehr an Raum.

[A. 290.]

Beiträge zur Kenntnis der Vitriolherstellung. II

Untersuchungen über das System Kupfervitriol — Schwefelsäure — Wasser

von G. AGDE und H. BARKHOLT.

Chem.-techn. und elektrochem. Institut der Technischen
Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 22. Okt. 1928.)

Wie in der ersten Veröffentlichung über eine Untersuchungsreihe über die quantitativen Unterlagen der Vitriolherstellung¹⁾ dargelegt wurde, wird Kupfervitriol zumeist so hergestellt, daß entweder nach dem Okerverfahren heiße Schwefelsäure in Gegenwart von Luft über Kupfergranalien geleitet wird, oder daß nach dem Verfahren der Laugerei Kupfererze oder Schmelzprodukte, die sulfatisierend geröstet sind, in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt werden.

Die Behandlung der kupferhaltigen Substanzen findet in Türmen statt, in denen man sie auf Rosten lagert; die Lössäure wird oben aufgegeben und fließt unten ab, während unterhalb des Rostes Oxydationsluft und nach Bedarf auch Anwärmedampf zugeführt werden.

Die kupferhaltige Substanz wird in Form von Granalien täglich nachgefüllt. Die Verunreinigungen des Kupfers wie Silber, Kupfersulfür, Kupferoxydul und andere Körper, welche sich in der verdünnten Schwefelsäure nicht lösen, sammeln sich als Schlamm im unteren Teil des Löseturmes an. Die sonst lebhafteste Reaktion des Kupfers mit Schwefelsäure wird dadurch stark behindert. Das ist auch die Ursache, daß die Laugen noch mit einem geringen Säuregehalt aus dem Turm ablaufen, und dieser Säuregehalt soll wieder die Ursache dafür sein, daß die aus solchen Lösungen entstehenden Kristalle schneller verwittern als solche aus neutraler Lösung²⁾. Man entfernt daher jährlich einmal den gesamten Inhalt aus den Türmen und trennt das Kupfer vom Schlamm durch Waschen.

Da über die Konzentrations- und Temperaturgrenzen für die Existenzbedingungen reinen Kupfervitriols in schwefelsauren Lösungen keine quantitativen Angaben vorliegen, so wurde das System Kupfervitriol-Schwefelsäure-Wasser einer Untersuchung unterworfen.

Untersuchungen und Ergebnisse.

Zur Erforschung des Systems wurden gesättigte Kupfervitriollösungen mit berechneten Mengen von 50 % iger reiner Schwefelsäure versetzt und danach die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

A. Herstellung reinsten Kupfervitriols.

Als Ausgangsmaterial diente das im Handel übliche 98–99%ige Kupfervitriol, das meist durch 1–2% Eisenvitriol

¹⁾ Agde u. Barkholt, Ztschr. angew. Chem. 39, 851.

²⁾ Baubigny, Comp. rend. Acad. Sciences 115, 171 [1892].

verunreinigt ist. Die zerkleinerten Kristalle wurden in 80° warmem Wasser, dem 2–3% Schwefelsäure zugegeben waren, gelöst. Das vorhandene Ferrosulfat wurde durch Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure in Ferrisulfat übergeführt, welches in Wasser leicht löslich ist und mit Kupfervitriol kein Doppelsalz bildet. Nach der Abkühlung der heiß gesättigten Lösungen wurden die erhaltenen kleinen Kristalle auf der Nutsche von anhaftender schwefelsäurehaltiger Mutterlauge befreit und mit destilliertem Wasser abgewaschen. Eine Prüfung des erhaltenen Produkts auf Eisen durch Zugabe von Ammoniak, Kochen und Abfiltrieren der Lösung ließ einen geringen Eisengehalt erkennen. Es wurde deshalb das zuerst erhaltene Produkt noch zweimal aus destilliertem Wasser umkristallisiert, wodurch ein vollkommen eisenfreies Kupfervitriol erhalten wurde.

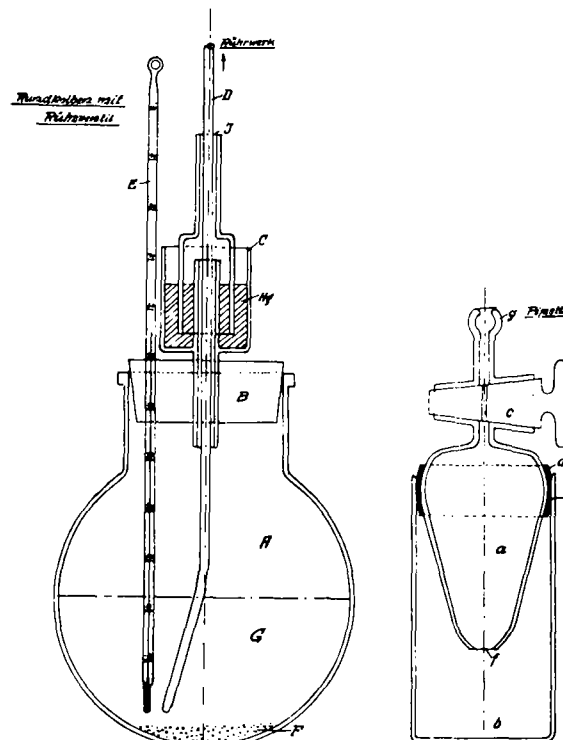


Fig. 1.

Fig. 2.

B. Einstellung des Gleichgewichts zwischen Kupfervitriol und Flüssigkeit.

Die Vitriole sind gutkristallisierende Körper, bei plötzlichem Abkühlen gesättigter Lösungen fallen kleine, ungefähr 1 mm lange Kristalle aus, die eine große Grenzfläche darbieten und eine rasche Einstellung des Gleichgewichts ermöglichen.

Die Herstellung der gesättigten Lösungen bei Beginn einer Versuchsreihe wurde deshalb stets so vorgenommen, daß eine Lösung mit Bodenkörper zunächst bis zur annähernden Sättigung bei einer Temperatur, die etwa 10° höher lag als die gewünschte Versuchstemperatur, umgerührt wurde; danach wurde die Temperatur rasch auf die Versuchstemperatur erniedrigt und die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Bodenkörper und Lösung durch mechanisches Rühren beschleunigt.

C. Die Methoden zur Bestimmung der Löslichkeit von Kupfervitriol in Flüssigkeiten.

1. Zwischen 40 und 100°.

Da zwischen 40 und 100° der Dampfdruck der gesättigten Kupfervitriollösungen so groß ist, daß ein eingestelltes Gleichgewicht zwischen festem Kupfervitriol und gesättigter Lösung leicht durch die dauernde Wasserverdampfung gestört wird, so wurde für die Bestimmung der Löslichkeit des Kupfervitriols in Flüssigkeiten zwischen 40 und 100° ein Rundkolben aus Glas mit Quecksilberschluß benutzt, wie auf Fig. 1 wiedergegeben.

Die durch Glasrührer (D) zu rührende Flüssigkeit (G) befand sich in einem Glaskolben (A), der oben durch einen Korkstopfen (B) und den Quecksilberschluß (C) gegen die